

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010646295 **Image available**

WPI Acc No: 1996-143249/ 199615

XRAM Acc No: C96-044944

XRPX Acc No: N96-120024

Photopolymerisable compsn. of high sensitivity - comprising ethylenically unsatd. cpds., photoinitiator(s) and sensitiser(s)

Patent Assignee: TOYOB0 KK (TOYM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8029973	A	19960202	JP 94158812	A	19940711	199615 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94158812 A 19940711

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8029973	A	7	G03F-007/004	

Abstract (Basic): JP 8029973 A

Compsn. comprises ethylenically unsaturated cpds., not gaseous at normal temp., photoinitiator(s) and sensitiser(s). The sensitiser is of formula (I); where R1-3, R6-R11 = H, alkyl, alkoxy-alkyl, hydroxyalkyl, halogenoalkyl, alkoxy, alkoxy-alkoxy, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, cyano, halogen, or may combine to form ring(s); R4, R5 = H or alkyl and may combine with R3, R6; n = 0 or 1; R13, R14 = alkyl; X = O, S, NR16 (R16 = H or alkyl); Y = O, S, HR17 = H or alkyl).

USE - The compsn. is useful as photopolymer, having sensitivity in visible region of spectrum, for printing, copying or resist formation, etc.

ADVANTAGE - The compsn. has high sensitivity in the visible region of spectrum and hence can be used for recording with low power lasers.

Dwg.0/0

Title Terms: PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; HIGH; SENSITIVE; COMPRISE; ETHYLENIC; UNSATURATED; COMPOUND; PHOTINITIATOR; SENSITIVE

Derwent Class: A18; A60; A89; E13; G06; P84; V04

International Patent Class (Main): G03F-007/004

International Patent Class (Additional): C08F-002/50; G03F-007/00; G03F-007/027; G03F-007/028; H05K-003/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-B03; A01-C00C; A01-C01; A02-A09; A08-C01; A10-E01; E05-E01; E06-A01; E06-B01; E06-D02; E06-D05; E06-E02; E06-F02; G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D

Manual Codes (EPI/S-X): V04-R01A

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B614 B720 B744 B831 D012 D013 D014 D015 D019 D021 D022 D023 D024
D025 D029 D040 D130 D330 D690 D711 E400 E600 H100 H102 H103 H141
H161 H181 H201 H211 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484
H521 H522 H541 H542 H543 H561 H562 H563 H581 H582 H583 H584 H589
H600 H607 H608 H609 H621 H622 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H681
H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014 J171 J211 J212
J231 J232 J251 J252 J271 J272 J341 J5 J521 J581 J582 J583 K130 K850
L110 L142 L143 L144 L145 L199 L462 L640 L660 L699 L9 L941 L942 L943
M1 M116 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333
M334 M340 M342 M343 M344 M349 M353 M361 M362 M373 M381 M383 M391
M392 M393 M411 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904 Q337
9615-B4101-M 9615-B4101-U

02 D012 D013 D014 D015 D021 D022 D029 D120 D320 D622 E600 H1 H102 H103
H142 H211 J0 J011 J1 J171 J5 J521 J581 L142 L9 L941 L942 L943 M1
M116 M210 M211 M212 M262 M273 M281 M282 M283 M311 M312 M321 M332
M342 M349 M381 M391 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904
Q337 9615-B4102-M 9615-B4102-U

03 B614 B720 B744 B831 D012 D013 D022 D029 D120 E600 H1 H102 H103 H142
J5 J521 L9 L942 M1 M116 M210 M211 M212 M250 M273 M282 M283 M311 M321
M342 M361 M391 M411 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904 Q337
9615-B4103-M 9615-B4103-U

04 D012 D019 D022 E540 E600 H1 H102 H141 J0 J011 J1 J171 M1 M116 M280
M311 M321 M342 M349 M381 M391 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782
M903 M904 Q337 9615-B4104-M 9615-B4104-U 41618

Polymer Indexing (PS) :

<01>

001 018; H0000; R21451 G0975 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63
D93 F27 F26 F41 F91; L9999 L2573 L2506; P0088
002 018; H0000; R05388 G0975 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63
D93 F41 F91; L9999 L2573 L2506; P0088
003 018; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26 H0204; L9999
L2573 L2506
004 018; ND01; Q9999 Q8673-R Q8606; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; K9858
K9847 K9790; B9999 B4386 B4240; K9870 K9847 K9790
005 018; ND02
006 018; D01 D11 D10 D12 D24 D22 D34 D35 D78 D77 D69 7A-R D60 D93 D94
D95 F23 F34 F09 F07 F43 F00 F15 F10 F71 F17 F12 F36 F35 S- 6A O- Si
4A F86 D53 D51 D54 F26-R F27 F26 F28 F29 D41 D42 D43 D45; C999 C077
C000; C999 C340; C999 C293
007 018; F48; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
008 018; D01 D19 D18 D32 D76 D18-R D61-R I- 7A; C999 C077 C000; C999
C340; C999 C293
009 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 D33 D93 F15; C999 C077 C000; C999 C340
; C999 C293
010 018; D11 D10 D01 D31 D76 D50 D45 D86 F19 D69 7A-R; C999 C077 C000;
C999 C340; C999 C293
011 018; D01 D17 D13 D13-R F23; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
012 018; D01 D19 D18 D23 D22 D35 D76 D75 D45 D54 D51 D57 D59 D95 F17;
C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293

<02>

001 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; H0000; P0055
; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; M9999 M2017; M9999
M2153-R; L9999 L2391; L9999 L2073
002 018; ND01; Q9999 Q8673-R Q8606; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; K9858
K9847 K9790; B9999 B4386 B4240; K9870 K9847 K9790
003 018; ND00
004 018; D01 D11 D10 D12 D24 D22 D34 D35 D78 D77 D69 7A-R D60 D93 D94
D95 F23 F34 F09 F07 F43 F00 F15 F10 F71 F17 F12 F36 F35 S- 6A O- Si
4A F86 D53 D51 D54 F26-R F27 F26 F28 F29 D41 D42 D43 D45; A999 A180
; A999 A179 A157
005 018; F48; A999 A180; A999 A179 A157
006 018; D01 D19 D18 D32 D76 D18-R D61-R I- 7A; A999 A180; A999 A179
A157
007 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 D33 D93 F15; A999 A180; A999 A179 A157
008 018; D11 D10 D01 D31 D76 D50 D45 D86 F19 D69 7A-R; A999 A180; A999
A179 A157
009 018; D01 D19 D18 D23 D22 D35 D76 D75 D45 D54 D51 D57 D59 D95 F17;
A999 A180; A999 A179 A157
010 018; D01 D17 D13 D13-R F23; A999 A180; A999 A179 A157

Ring Index Numbers: 41618

Generic Compound Numbers: 9615-B4101-M; 9615-B4101-U; 9615-B4102-M;
9615-B4102-U; 9615-B4103-M; 9615-B4103-U; 9615-B4104-M; 9615-B4104-U

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29973

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/00	5 0 3		
	7/027	5 0 2		
	7/028			
H 0 5 K	3/00	F		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-158812

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

(22)出願日 平成6年(1994)7月11日

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 小木 浩二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 今橋 ▲稔▼

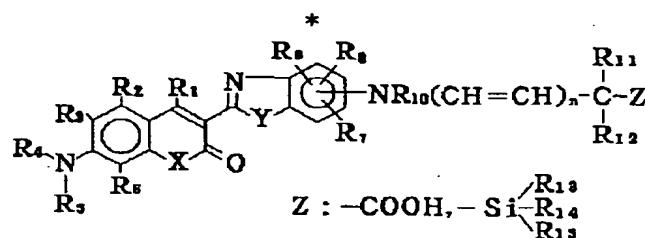
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】光重合性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】可視光の領域まで高感度な新規な光重合性組成物を提供する。

*【構成】一般式化1で示される増感剤を含有してなる光重合性組成物。



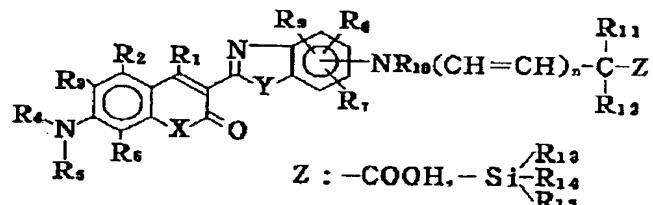
(式中R¹、R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合

して環を形成してもよい。R⁴、R⁵は水素原子又はアルキル基を示し、R³、R⁶と結合してもよい。nは0又は1であり、R¹³、R¹⁴、R¹⁵はアルキル基を示す。XはO、S、NR¹⁶ (R¹⁶は水素原子又はアルキル基)を示し、YはO、S、NR¹⁷ (R¹⁷は水素原子又はアルキル基)を示す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不饱和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、下記一般式*



(式中 R¹、R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹² は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合して環を形成してもよい。R⁴、R⁵ は水素原子又はアルキル基を示し、R³、R⁶ と結合してもよい。n は 0 又は 1 であり、R¹³、R¹⁴、R¹⁵ はアルキル基を示す。X は O、S、N R¹⁶ (R¹⁶ は水素原子又はアルキル基) を示し、Y は O、S、N R¹⁷ (R¹⁷ は水素原子又はアルキル基) を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は可視光の領域にまで感度を有する新規な光重合性組成物に関するものであり、例えば印刷、複写、レジスト形成その他に商業的に利用できる。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は一般にエチレン性不饱和化合物またはその他のタイプの重合性化合物、光開始剤または光開始剤系そして好ましくは溶媒可溶性または水性またはアルカリ可溶性有機重合体結合剤化合物を含有している。ところが、これらの多くの既知の有用な光重合性組成物は、使用されている開始剤がスペクトルの紫外部領域以外では活性化されないものが多いため、その応用範囲が限定されているのが現状である。また光源として紫外線でなく可視光線を用いたり、アルゴンイオンレーザーなどの可視部領域に大きな発振強度を有するレーザーで走査露光することが画像形成技術として要求されている。そのために可視光線に対して高い感度を有する光重合性材料が要望され、可視光に対して高感度な光開始剤の開発が望まれている。そこで高感度を有する光開始剤として、特開昭54-155292号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールを含む系、特開昭58-15503号公報には活性ハロゲン化合物と3-ケト置換クマリン化合物の系、特開昭56-4604号公報には3-ケト置換クマリンとN-フェニルグリシンの系、特開昭61-97650号公報には3-置換クマリ

*化1で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物。

【化1】

2

ンとキナゾリノン誘導体との組合せ、特開昭61-123603号公報にはヘキサアリールビスイミダゾールと3-ケト置換クマリンとの組合せの光開始剤系が開示されている。

【0003】

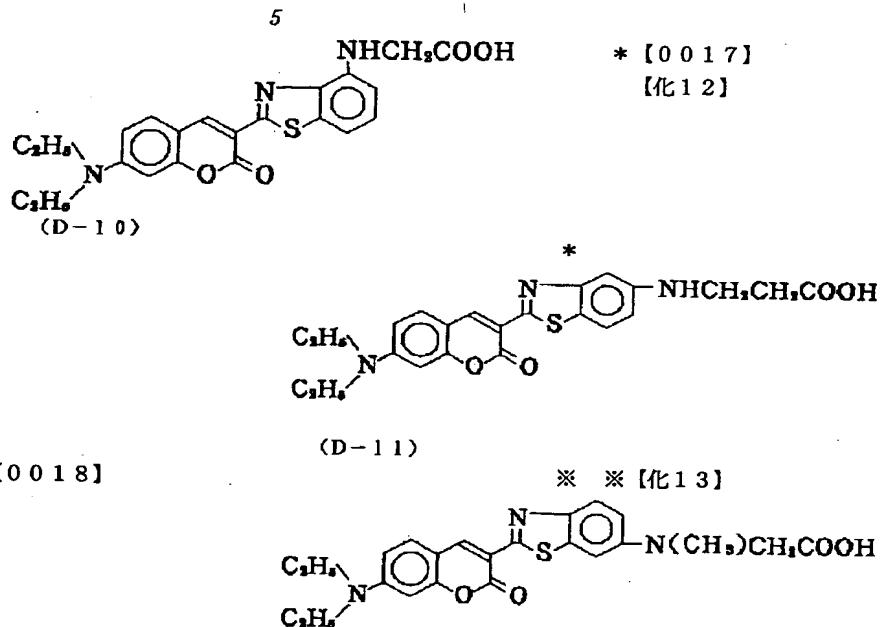
【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の光開始剤系では感度が不十分であり、より低出力のレーザーで高速度で走査露光するためには、さらに高感度な光開始剤系を見出すことを課題とするものである。

【0004】

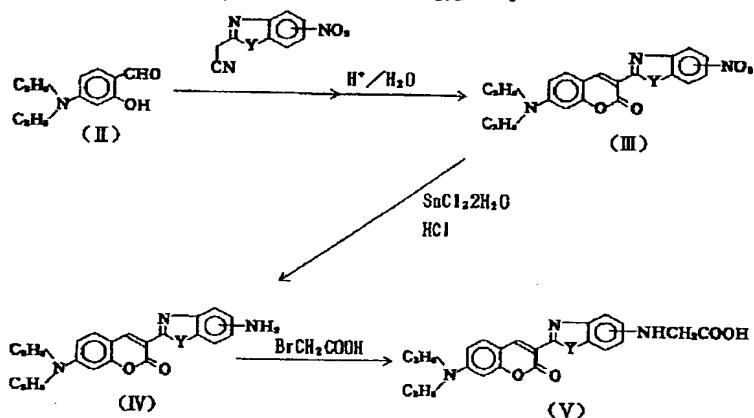
【課題を解決するための手段】本発明は以上の課題を解決すべく、つまり、光重合性組成物の可視光に対する感度を向上させる目的で、光開始剤系について鋭意、研究、努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不饱和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、一般式化1で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物である。

【0005】本発明において使用されるエチレン性不饱和化合物は、遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適した単量体であり、例えば、ペンタエリスリトリルトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

【0006】本発明に使用される光開始剤は、特に限定するものではないが、 α -カルボニル化合物、アシロイシエーテル、芳香族アシロイン化合物、多核キノン、ヘキサアリールビスイミダゾール、トリハロメチル-S-トリアジン、アクリジン、フェナジン、また、トリフェニルスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩などのオニウム塩、チタノセン、鉄アレン錯体、過酸化物などが含まれる。その使用量は、光重合性層の全組成物の0.2~20重量%より好ましくは、1~10重量%の範囲である。本発明に使用される増感剤は、前記一般式化1で表され、化学線を吸収して、光開始剤に対して電子供与



(D-12)
本発明の増感剤は、新規化合物であるが、例えば化14 ★ [0019]
に示した反応経路で製造することができる。 ★ [化14]



原料であるN置換アミノサリチルアルデヒド(2)とシアノメチル置換体をエタノールのような有機溶媒中で、ビペリジンのような塩基の存在下で反応させ、これを希塩酸でリフラックスすると化合物(3)が得られる。そして、塩化第一スズを用いてニトロ基を還元して化合物(4)を得られる。これをエタノールのような有機溶媒中、酢酸ナトリウムの様な塩基存在下でプロモ酢酸と反応させると、化合物(5)が得られる。本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子量有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤タイプとしては(1)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸に基くコポリエステル、(2)ポリアミド、(3)ビニリデンクロリド共重合体、(4)エチレン/ビニルアセテート共重合体、(5)セルロースエーテル、(6)ポリエチレン、

40

(7) 合成ゴム、(8) セルロースエステル、(9) ポリビニルアセテート／アクリレートおよびポリビニルアセテート／メタクリレート共重合体を含むポリビニルエステル、(10) ポリアクリレートおよびポリ α -アルキルアクリレートエステル例えばポリメチルアクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(11) 4,000～4,000,000 の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体(ポリエチレングリコール)、(12) ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(13) ポリビニルアセタール、(14) ポリホルムアルデヒド、(15) ポリウレタン、(16) ポリカーボネートおよび(17) ポリスチレンが挙げられる。

【0020】本発明組成物において、特に好ましい重合体結合剤としては、未露光光重合性コーティングが例えばアルカリ性溶液であるとして水性の溶液には可溶性

であるが、活性線放射の露光後は比較的それに不溶性となるような重合体結合剤が好ましい。典型的にはこれらの要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体、例えば遊離カルボン酸基含有ビニル付加重合体である。メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボキシル基を有するセルロースや、水酸基を側鎖に含有する重合体に環状酸無水物を付加させた物などがある。結合剤は、0～80重量%、好ましくは、30～70重量%である。

【0021】更に、その他に光重合性組成物を製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、ジ-*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、2-メルカブトベンズイミダゾール、N-ニトロフェニルヒドロキシアミン第一セリウムなどが挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物に対して、0.01～5重量%が好ましい。また必要に応じて、不活性添加物、例えば非重合性可塑剤、染料、顔料および充填剤などは光重合性を著しく阻害しない程度に配合してもよい。本発明において、光重合性組成物の厚みは0.01～250μmであり、好ましくは0～50μmである。望ましい厚みは用途により決められる。

【0022】本発明に使用される支持体にすべての天然または合成支持体、好ましくは可燃性または剛性のフィルムまたはシートの形で存在し得るものも含む。例えば*

(感光層塗工液組成)

ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸)	52部
85/15モル比 分子量 8万	
テトラエチレングリコールジアクリレート	40部
2,2'-(0-クロロエニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール	5部
増感剤(表1に示す)	3部
メタノール	200部
酢酸エチル	80部
クロロホルム	120部

次に下記組成の保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて※試験片を得た。

100°C 1分間乾燥し、1g/m²の厚さの保護層を設けて※40

(保護層塗工液組成)

ポリビニルアルコール	100部
(完全ケン化、重合度 500)	
ノニオン系界面活性剤	1部
(ノイゲンEA150 第一工業製薬)	
水	900部

上記試験片上にネガフィルムとして21.7(2)ステップタレット(大日本スクリーン社製グレーフィルムスケール)を重ねて、キセノンランプ(ウシオ電気社製UXL-500D-0)に東芝社製干涉フィルターKL-49と同色ガラ

50秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、

*素材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまたはフィルム、セルロース紙、ファイバーボードその他またはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの複合体でありうる。特定の素材としてはアリミナプラスアルミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミプラスチックエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールをコーティングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナイロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他が挙げられる。特定の素材は一般に関連する適用目的により決定される。例えば印刷回路が製造される場合には、素材はファイバーボード上に銅をコーティングしたプレートでありうる。平版印刷プレートの製造においては、素材はアノード処理アルミニウムでありうる。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、ここに部および%は重量基準である。

実施例1

20 ブラシ研磨した厚さ0.24mmのアルミニウム板を5%水酸化ナトリウムに30°C 1分浸漬した後、水洗後硝酸で中和洗浄し水洗した。これを10%硫酸中で電流密度3A/dm²で3g/m²の厚さになるよう陽極酸化処理した。その後、70°C 2% 3号水ガラスに1分間浸漬後、水洗乾燥してアルミ基板を得た。

【0024】次に下記組成の感光層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて100°C 1分間乾燥し、厚さ2.0g/m²の塗膜を得た。

スフィルターY-45を組み合わせた光源(490nm)で15cmの距離から2分間露光した後、30°C、ネガ型PS版用現像液(富士写真フィルムDN-3C)1:1希釈液に20秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、

9

10

21. (2) ステップタブレットの完全硬化のステップ段数を調べ、それを表1に示した。表1より明らかのように、本発明に基づくサンプル(1~7)は従来知られている増感剤を配合したサンプル(8~10)に比べて490n*

*mの光に対して高感度であることが判る。

【0025】

【表1】

サンプル	増感剤	ステップ段数
1	D-1	9
2	D-2	8
3	D-3	9
4	D-4	9
5	D-7	9
6	D-8	9
7	D-9	9
8 比較例	3-(アスコリジ-2-イル)-7- ヘキサメチルアミン	6
9 比較例	3-(アスコリジ-2-イル)-7- ヘキサメチルアミン	7
10 比較例	3-(アスコリジ-2-イル)-4- イソキシカルボニル-7- ヘキサメチルアミン	7

実施例1に記載されたアルミ基板の上に下記組成の感光30m²膜を得た。

層塗工液を塗布し、熱風乾燥して、厚さ1.8g/m²の塗膜

(感光層塗工液組成物)

ポリ(メタクリ酸メチル/メタクリ酸/メタクリ酸n-ベキル) 50部

モル比 65/15/20

テトラエチレングリコールジメタクリレート 40部

(n⁶-シクロペタジエニル)(n⁶-トルエン)鉄(II)ベキサフルオロエフート 5部

増感剤

3部

メチルエチルケトン 150部

ジメチルホルムアミド 150部

次に実施例1と同じ保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて100°C 1分間乾燥し、1.2g/m²厚さの保護層を設けて試験片を得た。上記試験片を実施例1と同じように露光、現像して、完全硬化のステップ段数を調べ、それ

40 を表2に示した。実施例1と同様に本発明に基づくサンプルは高感度であることが判る。

【0026】

【表2】

サンプル	増感剤	ステップ段数
11	D-1	12
12	D-2	11
13	D-3	12
14	D-4	12
15	D-7	12
16	D-8	12
17	D-9	12
18	3-(ベンズimidゾ)-2-(4)-7-ジエチルアミノ)ケマリン	9
19	3-(ベンゾアゾ)-2-(4)-7-ジエチルアミノ)ケマリン	10
20	3-(ベンゾアゾ)-2-(4)-4-イソプロピルシカルボニル-7-ジエチルアミノ)ケマリン	10

【0027】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は可視光に対して高感度を示すため、低いエネルギーの露光光源を使用することができ、与えられた時間内に多数の原版を露光

および現像できる。また露光源を原版より遠ざけることができるため、その光線が平行化され、例えば網点画像を形成する場合、垂直の側部を有するシャープな網点を形成することができるなど種々の利点を有する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

// C 08 F 2/50

識別記号

MDM

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

